

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОДЫ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

М.Ю.Вождаева, Л.Г.Цыпышева, Л.И.Кантор, Е.А.Кантор\*

МУП «Уфаводоканал», Центр аналитического контроля и качества воды (ЦАККВ)  
450098, Уфа, Российская, 157/2.

e-mail: WaterChan@soros.baschedu.ru

\* Уфимский государственный нефтяной технический университет  
450062, Уфа, Космонавтов, 1

Поступила в редакцию 17 апреля 2001 г.

Повышение требований к качеству питьевой воды определяет необходимость разработки новых методов и методик анализа, позволяющих надежно определять качественный и количественный состав присутствующих в воде техногенных и природных соединений. Широкие перспективы связаны в этом плане с хроматографией с использованием высокоэффективных капиллярных колонок и универсальных селективных детекторов или их комбинаций. В обзоре обсуждаются достижения возможностей газовой хроматографии с различным детектированием при анализе воды за последние годы и перспективы атомно-эмиссионного детектирования в этой области.

**Вождаева Маргарита Юрьевна** – инженер ЦАККВ МУП «Уфаводоканал», аспирант кафедры физики Уфимского государственного нефтяного технического университета. Область научных интересов – газовая хроматография органических соединений. Автор 8 публикаций.

**Цыпышева Ляля Газизовна** – начальник отдела хроматографии ЦАККВ МУП «Уфаводоканал», кандидат химических наук. Область научных интересов – хроматография, анализ микропримесей. Автор более 100 публикаций, 11 изобретений.

**Кантор Лев Исаакович** – технический директор МУП «Уфаводоканал», кандидат технических наук. Область научных интересов – водоснабжение, технология водоподготовки. Автор 35 публикаций.

**Кантор Евгений Абрамович** – заведующий кафедрой физики Уфимского государственного нефтяного технического университета, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов – физическая органическая химия, квантовая химия. Автор более 400 научных работ, в т.ч. более 100 авторских свидетельств и патентов, 12 монографий.

Анализ объектов окружающей среды, в частности водоисточников и питьевой воды, является одним из наиболее развивающихся направлений аналитической химии. Причиной этому служит необходимость качественной и количественной регистрации самых разнообразных по природе соединений. Кроме того, среди органических веществ техногенного происхождения могут оказаться и такие, предельно допустимые концентрации которых настолько малы, что зафиксировать их удастся только в результате применения специальных методов анализа [1-4].

Новые методы и современные приборы доста-

точно широко используются при анализе качества питьевой воды и воды водоисточников, что нашло отражение как в нормативно-технической документации [5-15], так и в публикациях обзорного характера [16-18].

Благодаря известным преимуществам, важнейшим из которых является универсальность, хроматография приобретает все большее значение среди методов определения органических соединений техногенного и природного происхождения, присутствующих в водоисточниках и питьевой воде. В последние годы достигнута высокая эффективность разделения многокомпонентных смесей

за счет использования капиллярных колонок с различными неподвижными жидкими фазами. Актуальной является и разработка способов детектирования, упрощающих идентификацию и количественное определение компонентов.

В обзоре нами рассмотрены возможности использования различных детекторов для идентификации и количественного определения органических загрязнителей воды.

При определении примесей в воде наиболее широкое применение получили следующие газохроматографические детекторы:

- пламенно-ионизационный детектор;
- детектор электронного захвата;
- термоионный детектор;
- пламенно-фотометрический детектор;
- фотоионизационный детектор;
- масс-селективный детектор;
- детектор инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье;
- атомно-эмиссионный детектор.

Основные характеристики детекторов достаточно подробно описаны [18-24]. Однако для анализа компонентов примесей, содержащихся в воде, необходимо учитывать ряд дополнительных факторов, связанных со спецификой анализа микроконцентраций компонентов в разбавленных водных растворах.

Ниже приведены краткие характеристики каждого из детекторов и обсуждены возможные области их применения для анализа воды в системе водоподготовки и обеспечения питьевой водой.

#### **Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)**

Этот детектор прост по конструкции, обладает малым рабочим объемом и малой инерционностью, незначительно реагирует на изменения условий эксперимента (расход газа-носителя, температура, давление). ПИД обладает высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном – диапазоном отклика на концентрацию компонента, при котором детектор может дать точное количественное определение, что является важным условием при определении содержания органических веществ в сложной их смеси [19, 21, 22]. Благодаря указанным преимуществам ПИД широко используется в анализе органических загрязнителей воды [18]. С другой стороны, в водородном пламени горелки ПИД хорошо ионизируется большинство органических соединений. Поэтому из-за одинаковой чувствительности детектора ко всем соединениям, содержащим связь С – Н, при проведении анализа определенного соединения в сложной матрице об-

разца универсальность ПИД может оказаться его недостатком из-за отклика на практически любые компоненты, входящие в смесь [23, 24]. При работе с ПИД необходимо также учитывать, что молекулы с малым содержанием связей углерод – водород, например имеющие в молекуле гетероатомы (полигалогенметаны, полигалогенбензолы и др.), характеризуются невысоким уровнем сигнала на хроматограмме. Тем не менее многие газохроматографические методики с использованием ПИД стандартизированы для анализа питьевых и поверхностных вод в разных странах и регионах: стандарты международной организации по стандартизации (ИСО), стандарты Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM), методики Агентства по защите окружающей среды (EPA) США [25-27].

#### **Детектор электронного захвата (ЭЗД)**

Из селективных детекторов – детекторов, имеющих ограниченную по природе анализируемых веществ область использования, – в анализе органических примесей воды широко используется ЭЗД. Чувствительность ЭЗД к различным соединениям определяется наличием в них атомов, обладающих высоким сродством к электрону, т.е. присутствием в молекуле какого-либо захватывающего электрон атома, и составляет 0.05-1 пг/с для галогенсодержащих соединений [19, 21]. Следует отметить, что уровень чувствительности ЭЗД возрастает в ряду  $I > Br > Cl > F$  – содержащих соединений. В анализе качества воды ЭЗД используется для определения таких соединений, как хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, галогенметаны [5-9, 11, 12, 28-35]. Однако в случае поверхностных и сточных вод, загрязненных множеством органических соединений различных классов, с использованием ЭЗД возникают трудности, связанные с недостаточной его селективностью (в частности, с невозможностью различать галогенсодержащие соединения между собой). Поэтому для надежной качественной идентификации необходимо проводить обязательную калибровку детектора по стандартным образцам определяемых соединений. К недостаткам ЭЗД также можно отнести чувствительность к изменениям температуры, сравнительно невысокий верхний температурный предел использования и ограниченный линейный диапазон [19, 21].

#### **Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)**

Вторым по популярности из селективных де-

текторов, которыми оснащаются серийные газовые хроматографы, является ПФД. Традиционно этот детектор применяют в качестве селективного к серо- и фосфорсодержащим соединениям. ПФД по чувствительности несколько уступает другим детекторам, но имеет некоторые преимущества за счет селективности по отношению к сере и фосфору. При необходимости различить эти элементы используют разные интерференционные фильтры. Так, при использовании интерференционного фильтра на фосфор селективность к фосфору относительно серы выше в 5-10 раз, а при использовании интерференционного фильтра для серы селективность к сере относительно фосфора выше в 100 раз. Селективность к фосфору относительно углеводов достигает примерно  $10^5$  [19, 23]. Несмотря на достаточно высокую селективность, чувствительность ПФД в значительной мере зависит от примесей в газе-носителе, условий разделения смеси, присутствия летучих органических соединений в пробе [19]. Этот детектор обладает узким линейным динамическим диапазоном из-за насыщаемости его при высоких концентрациях определяемых компонентов. В анализе водных объектов окружающей среды ПФД чаще всего используется для определения фосфорорганических пестицидов [36]. При определении сероорганических соединений присутствие паров воды может увеличить чувствительность детектора к ряду сернистых соединений [19, с. 91; 37].

### **Термоионный детектор (ТИД)**

При анализе азот- и фосфорорганических соединений в воде одним из наиболее часто применяемых является ТИД (благодаря чему получил второе название – азот-фосфорный детектор или NPD). Чувствительность ТИД к различным соединениям, содержащим гетероатомы, варьируется в широких пределах и превосходит чувствительность ПИД на 2-4 порядка к соединениям, содержащим такие гетероатомы, как азот и фосфор [19, 22, 24]. Селективность ТИД по отношению к азот- и фосфорорганическим соединениям примерно одинакова, что позволяет успешно его использовать и для целей идентификации азот- и фосфорорганических соединений, и для анализа смесей с углеводородами [38-42].

### **Фотоионизационный детектор (ФИД)**

Для определения ароматических соединений в воде ЕРА рекомендует использовать ФИД в качестве детектора, селективного к этим соединениям [43-48]. ФИД относится к неdestructивным

и концентрационным детекторам ионизационного типа. Ионизация осуществляется действием УФ-излучения с энергией 9,5-11,7 эВ. В этом интервале лежит потенциал ионизации многих летучих ароматических соединений [49]. Указывается, что при использовании в качестве источника возбуждения УФ-лампы с энергией излучения 8,4 эВ ФИД обладает высокой селективностью по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам [48]. Чувствительность ФИД зависит от числа атомов углерода в молекулах (как и у ПИД), от характера функциональных групп и типа связей в детектируемых соединениях. Использование воздуха в качестве газа-носителя и отсутствие пламени дают ФИД существенные преимущества по сравнению с ПИД. Нижний предел детектирования для большинства органических соединений у ФИД в 10-30 раз ниже, чем у ПИД, а по чувствительности к летучим органическим соединениям, содержащим атомы серы и фосфора, ФИД превосходит ПФД в 5-10 раз [24]. Помимо высокой чувствительности, ФИД обладает широким линейным диапазоном –  $10^7$  [19, 22, 49, 50].

Таким образом, селективные детекторы для газовой хроматографии, благодаря их высокой чувствительности, относительной дешевизне и доступности, нашли широкое применение в анализе воды для определения углеводов, галогид-, серо-, фосфорорганических соединений, которые составляют значительную, а иногда и подавляющую часть загрязнителей воды техногенного происхождения.

### **Мультидетекторные системы**

При анализе сложных смесей органических соединений селективные детекторы не всегда позволяют однозначно судить о качественном составе смеси. Так, например, положительный отклик ЭЗД можно интерпретировать как признак наличия в образце галогенорганических соединений, таких как полихлорбензолы, хлорфенолы или пестициды. Для решения проблемы идентификации в таких случаях используют двух- или трехпоточные схемы анализа (проведение анализа с применением различных колонок). Этот прием позволяет существенно повысить достоверность идентификации и точность количественных результатов анализа [51-53].

Другим широко распространенным методом идентификации неизвестных примесей в смеси является параллельное или последовательное использование нескольких детекторов с различными свойствами. Вид соединения детекторов – последовательное или параллельное – определя-

ется рядом факторов, таких как возможность одновременного детектирования, возможность сохранения структуры вещества или неизбежная его деструкция и т.п. [19, 54].

Сопоставление хроматограммы, полученной при детектировании с помощью ПИД, с хроматограммами, полученными с использованием ЭЗД, ФИД, ПФД и других селективных детекторов, дает возможность идентифицировать в смеси углеводородов производные с различными функциональными группами. Достоверность такой идентификации оценивается в 80-90 %, если имеются дополнительные сведения, например, величины времен удерживания соединений [24, с. 396; 48, 52, 55, 56].

Комбинация ФИД/ЭЗД успешно использована для идентификации полиароматических углеводородов в присутствии других соединений, содержащих в молекулах ароматические фрагменты [57]. Описаны примеры использования комбинаций детекторов ЭЗД/ТИД, ФИД/ЭЗД и ФИД/ТИД для определения азотсодержащих компонентов и аренов в объектах окружающей среды [58, 59]. Аналогичная техника, основанная на соотношении сигналов ЭЗД/ФИД, ЭЗД/ПИД, ФИД/ПИД, применена для идентификации бром- и хлорпроизводных фенолов в водных растворах [60]. Для анализа и идентификации нефтяных загрязнений в воде применена система из двух детекторов – ПИД/ПФД [37].

Следует отметить, что идентификация неизвестных компонентов пробы сложного состава обычно требует дополнительных сведений о временах удерживания (индексах Ковача) и/или отношениях сигналов разных детекторов. Так, анализ хроматограмм, полученных с помощью ФИД и ТИД, позволяет верно идентифицировать пики азотсодержащих органических соединений, а отношение сигналов элюируемых компонентов помогает выявить структуру аминов (ди- или триамины, ароматические или алифатические амины и т.д.) [24]. Отношение сигналов разных детекторов для одного и того же вещества является постоянной величиной и может использоваться для повышения надежности идентификации [19, с. 269-271]. Однако изучение состава большого числа смесей углеводородов различных классов показывает, что надежная идентификация компонентов с использованием отношений сигналов разных детекторов не подтверждается при перекрывании пиков соединений на хроматограмме [61].

Следует отметить, что одновременное использование разных детекторов при анализе примесей в воде предусмотрено даже в стандартных

методиках [62]. Но при всех достоинствах использования селективных детекторов и их комбинаций, кажущейся простоте анализа неизвестных соединений надежная идентификация компонентов сложных смесей, которыми являются объекты окружающей среды, остается трудной задачей, требующей внимательного и всестороннего подхода. Эта проблема зачастую может быть решена с помощью спектральных детекторов, которые за последние 10 лет получили широкое распространение в качестве инструмента идентификации в сочетании с газовой хроматографией [23, 63]. Наиболее доступными и информативными являются комбинированные системы, сочетающие капиллярную газовую хроматографию с масс-спектрометрией (КГХ/МС), инфракрасной спектрометрией (КГХ/ИКС), атомно-эмиссионным детектированием (КГХ/АЭД). Такие системы наряду с высокой чувствительностью обеспечивают высокую селективность, базирующуюся на анализе структуры неизвестных компонентов [18, 64].

#### **Масс-селективный детектор (МСД)**

Масс-селективный детектор может рассматриваться как особая разновидность ионизационного детектора. Разделенные на колонке индивидуальные вещества при поступлении в масс-спектрометр подвергаются ионизации либо за счет электронного удара, либо в результате химической ионизации: образующиеся ионы определяются качественно и количественно. Важным является возможность определения молекулярной массы неизвестного вещества и количественное определение пикограммовых уровней концентраций [18, 65-67]. Этот метод признан одним из главных методов, позволяющим идентифицировать состав загрязнений в воде, причем достоверность такой информации, по некоторым источникам, достигает 90-95% [24]. Разработано и включено в число стандартных большое число методик по определению с помощью системы КГХ/МС супертоксиантов (диоксинов, дибензофуранов, ПАУ, ПХБ, пестицидов, хлорфенолов и др.) в воде, предельно допустимые концентрации которых имеют низкие значения [68-70]. Однако метод диктует жесткие ограничения в выборе внутреннего стандарта, который должен обладать близкими химическими, физическими и хроматографическими свойствами к определяемому компоненту [71].

#### **Детектор инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИФС)**

Другим, но менее распространенным методом,

чем хромато-масс-спектрометрия, является комбинация хроматографического разделения с ИК-спектроскопией. Применение этого метода для идентификации компонентов сложных смесей основано на том, что ИК-спектры характерны для каждого индивидуального вещества [72]. Если молекула интенсивно поглощает ИК-излучение, спектры могут быть получены при поступлении в детектор 1 нг вещества [18, 73]. Из-за своей относительно низкой чувствительности для повышения надежности качественного анализа система КГХ/ИФС в основном используется в сочетании с другими спектральными методами. Так, комбинация КГХ/ИФС/МС является наиболее удобной и информативной при решении задач идентификации соединений, в частности изомеров, масс-спектры которых очень близки и поэтому не информативны [24].

### **Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)**

Сравнительно недавно в качестве детектора, специфичного к большому числу элементов и пригодного для надежной идентификации целевых компонентов в сложных смесях химических соединений различных классов, специально для нужд газовой хроматографии был разработан АЭД [72, 74, 75]. Принцип работы АЭД основан на явлении атомной эмиссии, возникающей при воздействии на вещество источника возбуждения. В качестве источника возбуждения используется гелиевая плазма сверхвысокочастотного разряда. Выходящие из хроматографической колонки вещества попадают непосредственно в плазму, где происходит диссоциация молекул на атомы. Образовавшиеся возбужденные атомы при возвращении в основное состояние излучают свет. Излучаемый свет в спектрометре диспергируется по характеристическим длинам волн, а фотодиодная матрица позволяет регистрировать его интенсивность [76].

Спектрометр оснащен дифракционной решеткой, улучшающей характеристики рассеянного света, в результате чего увеличивается динамический диапазон измерений и повышается разрешающая способность при определении различных элементов. В приборе предусмотрена возможность установки разделителей порядков (специальных фильтров), устраняющих помехи повторения спектров какого-либо исследуемого объекта на кратных длинах волн. Посредством фотодиодной матрицы возможно многоволновое детектирование, т.е. многоэлементный анализ с одновременным вычитанием фона [23, 76].

Поскольку каждый химический элемент име-

ет свой собственный типичный эмиссионный спектр, мгновенная регистрация спектров по мере выхода из колонки пика вещества достоверно устанавливает его элементный состав. В принципе АЭД может регистрировать любой элемент, содержащийся в веществах, элюируемых из хроматографической колонки [77]. В настоящее время уже разработаны методики для количественного определения в воде большого числа соединений, содержащих атомы C, H, O, N, F, Cl, Br, I, S, P, Sn, Si, Hg, Pb, As, Se, Sb, Ni, Co, V, Fe, Cu, Mn [18, 78-86]. Кроме того, имеется возможность регистрации изотопного состава элементов анализируемых веществ [82, 87].

Основные характеристики АЭД – минимально детектируемые уровни определения для различных элементов, селективность и линейный динамический диапазон – описаны достаточно подробно [72, 88]. Сравнение этих величин с характеристиками других детекторов свидетельствует об универсальности АЭД (см. таблицу). Так, минимально детектируемый уровень (МДУ) АЭД колеблется от 0.2 пг/с до 50 пг/с в зависимости от элемента. По линиям эмиссии углерода и водорода МДУ для АЭД сопоставимы с широко распространенным ПИД и превосходят МСД и спектрофотометрические детекторы, работающие в ИК-области. МДУ по атомам серы и фосфора превосходят такой селективный детектор, как ПФД [81, 89].

Селективность АЭД чрезвычайно высока. В отличие от ЭЗД, АЭД позволяет различать Cl-, Br-, F-, I-содержащие органические соединения между собой, поскольку наложение элюируемых веществ друг на друга не мешает определению [81, 90-92]. Селективность АЭД определяется прежде всего спектральным разрешением и зависит от интервала между длинами волн излучения различных элементов. Величина селективности, определяемая как отношение чувствительности для элемента к чувствительности для углерода, свидетельствует о возможности надежной регистрации практически всех элементов. Однако чувствительность у АЭД к разным элементам не одинакова [18, 77, 81, 88, 93]. Следует отметить и тот факт, что чувствительность является индивидуальной характеристикой детектора и может различаться у разных АЭД в силу индивидуальности плазменных источников [94]. Детектор высокочувствителен к углероду на длине волны 193 нм, обладает хорошей чувствительностью к атомам серы, фосфора и водорода. Меньшая чувствительность у АЭД к атомам кислорода. Отмечается, что чувствительность к определенному атому зави-

сит и от его окружения. Так, чувствительность к атому кислорода, связанному с атомом фосфора, ниже, чем к связанному с атомом углерода [95]. Следовательно, различия в чувствительнос-

ти детектора к элементам и их комбинациям могут быть эффективно использованы при определении элементного состава идентифицируемого соединения.

Основные характеристики наиболее распространенных газохроматографических детекторов, применяемых в анализе воды

Обозначение	Тип	Селективность	Минимально детектируемое количество (S/N=2)	Линейный диапазон	Область применения	Литература
ПИД	Универсальный	-	5 пгС/с	$10^7$	Фенол и его алкилпроизводные; бензол и его производные; углеводороды алифатического и ароматического ряда	[25-27]
ЭЗД	Селективный	Вещества, содержащие атомы галогенов	0,1 пгCl/с	$10^4$	Галогенорганические соединения разной летучести: галогенорганические пестициды; полихлорированные бифенилы; галогенпроизводные бензола; галогензамещенные углеводороды; галогензамещенные фенолы; кислоты	[5-9, 11, 12, 28-35]
ТИД	Селективный	Азот- и фосфорсодержащие соединения	0,4 пгN/с 0,2 пгP/с	$10^4$	Азот- и фосфорорганические пестициды; нитрозамины	[38-42]
ФИД	Селективный	Ароматические углеводороды	2 пгС/с	$10^7$	Ароматические углеводороды; полициклические ароматические углеводороды; фталаты; фенол и его производные	[43-50]
ПФД	Селективный	Серо- и фосфорсодержащие соединения	0,9 пгP/с 20 пгS/с	$10^4$ $10^3$	Серо- и фосфорсодержащие соединения	[36, 37]
МСД	Универсальный	Характеристические ионы	От 10 нг до 10 пг в режиме сканирования, в режиме масс-фрагментографии	$10^5$	Полихлорированные бифенилы; диоксины и их производные; кислоты; пестициды; галогенпроизводные бензола; фторированные ароматические карбоновые кислоты; другие органические соединения	[18, 65-71]
ИФС	Универсальный	Любые вещества, имеющие в ИК-спектре интенсивные полосы поглощения	1 нг	$10^3$	Карбонильные соединения и другие, хорошо поглощающие ИК-излучение	[72, 73]
АЭД	Универсальный	Любые элементы	0,1-20 пг/с в зависимости от элемента	$10^4$	Любые органические соединения, элюирующиеся из хроматографической колонки	[72 – 126]

Линейный динамический диапазон АЭД достигает четырех порядков по всем элементам и не зависит от структуры соединения [89, 95-97]. Эта характеристика АЭД особенно важна при проведении количественного анализа, поскольку позволяет проводить во многих случаях компонентно-независимую калибровку прибора, т.е. использовать лишь один стандарт для определения содержания всех веществ (элементов), составляю-

щих смесь [97-103]. С другой стороны, указывается, что отклик АЭД в некоторой степени зависит от структуры анализируемого компонента [104] и в случае необходимости обсчета нескольких веществ различной структуры одной калибровочной кривой может быть недостаточно [105]. Возможность ошибки возрастает, если анализируемое соединение содержит атомы азота или кислорода [104, 106]. Также отмечается, что ком-

понентно-независимая калибровка бывает затруднительна при разных молекулярных свойствах соединений образца и стандарта, влияющих на характеристики удерживания в капиллярной колонке. Замечено уменьшение отклика детектора с увеличением температуры элюирования компонентов с одинаковым элементным распределением, что, как предполагается, обусловлено изменением эффективности разложения вещества в плазме [106, 107]. Зависимость отклика АЭД от удерживания компонента в системе хроматографа и от молекулярной массы обсуждена в работе [106]. Хорошие результаты при идентификации достигаются при выборе калибровочного соединения с температурой кипения, близкой к температуре кипения определяемого вещества, – внутри интервала  $\pm 10^\circ\text{C}$  абсолютная ошибка определения составляет  $< 10\%$  [108]. Возможность проведения компонентно-независимой калибровки обеспечивается, если относительное стандартное отклонение в определении концентрации вещества менее  $6\%$  [109]. Поэтому калибровочный стандарт следует, по возможности, выбирать исходя из близости эмпирических формул, молекулярных структур, сравнимых концентраций и близких характеристик удерживания с идентифицируемым соединением [94, 97, 108].

Количественная обработка данных АЭД по всем элементам, входящим в состав анализируемого соединения, позволяет определять эмпирическую формулу этого соединения [18, 110]. При проведении такой работы необходимо соблюдение ряда требований. Во-первых, должна быть проведена предварительная калибровка прибора по всем элементам, входящим в состав соединения. Во-вторых, правильность расчетов эмпирических формул зависит от разрешения пиков на хроматограмме. Частичное перекрывание или размытость пиков затрудняет расчет. Искажение формы пика, вызванное неполным разложением вещества в плазме [106] или реакциями возбужденных элементов со стенкой разрядной трубки, также влияет на количественную оценку [98]. Для решения этих проблем предложено вместо площадей плохо разделенных пиков в расчетах использовать их высоты. Действительно, при такой методике расчета отмечается некоторое улучшение в определении содержания в молекуле атомов углерода, водорода и хлора [80]. В-третьих, так как все элементы регистрируются АЭД с разной чувствительностью, концентрация исследуемого вещества должна быть достаточной для обеспечения хорошего отклика по всем элементам. В-четвертых, на точность определения не-

которых элементов влияет структура молекулы [97, 104, 111]. Так, выявлен несколько заниженный отклик на атом кислорода в присутствии в молекуле ряда элементов [97, 112]. Предполагается, что причиной этому служит возможность образования в плазме малых термодинамически устойчивых молекул типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др. В результате происходит снижение количества несвязанного кислорода в объеме плазмы. Относительная погрешность количественного определения в этом случае может достигать  $5\%$ . Выявлена зависимость отклика на атомы хлора от структуры и концентрации компонента, в то время как для атомов брома подобная зависимость отсутствует [104]. Наибольшая погрешность отмечается при определении количества атомов водорода, отклик на которые зависит и от степени насыщенности молекулы, и от присутствия гетероатомов [104, 110]. Так, заниженный отклик для атомов водорода и углерода в ароматических углеводородах объясняется более высокой энергией, необходимой для полной диссоциации ароматических углеводородов по сравнению с алифатическими [98, 106, 111]. Погрешность определения возрастает и в полиароматических углеводородах, содержащих в молекуле гетероатомы, особенно азот [111].

Повышения точности определения эмпирической формулы можно добиться, если использовать вместо величин откликов на элементы их отношения [80, 98, 108]. Для этого используется формула

$$C/U = RC/nC : RU/nU.$$

где  $C$ ,  $U$  – два элемента одного компонента;  $RC$ ,  $RU$  – отклики (высота или площадь) двух элементов;  $nC$ ,  $nU$  – число атомов двух элементов в молекуле компонента.

При вычислении эмпирических формул с помощью отношений факторов откликов получены следующие значения относительных погрешностей определения содержания элементов в различных молекулах:

для хлорбензолов –  $0-4\%$  ( $C$ ),  $4-25\%$  ( $H$ ),  $0-0.2\%$  ( $Cl$ );  
для хлорорганических сульфидов –  $1-5\%$  ( $C$ ),  $3-59\%$  ( $H$ ),  $0-5\%$  ( $Cl$ ),  $0-12\%$  ( $S$ ) [94].

Весьма удобно использовать ГХ/АЭД для определения содержания в молекуле элементов, выявление присутствия которых требует специальных исследований. Так, во многих случаях определение таких элементов, как кислород, фтор, йод, кремний, ряда металлов с помощью АЭД не вызывает больших затруднений [72].

Широкие возможности открываются при со-



поставлении результатов КГХ (капиллярной газовой хроматографии) с различными детекторами с данными КГХ/АЭД [113, 114]. Сравнительная оценка КГХ/МС, КГХ/ИФС и КГХ/АЭД выполнена при анализе пробы загрязненной воды [18]. Пробу сточной воды промышленного предприятия после экстракции и концентрирования проанализировали с использованием МС-, ИК- и АЭ-детекторов. Данные, полученные при использовании АЭД, позволили установить наличие серосодержащих компонентов в смеси, которые не удалось идентифицировать с помощью КГХ/МС и КГХ/ИФС из-за присутствия этих соединений в концентрациях ниже пределов обнаружения масс- и ИК-спектральными детекторами. Динитрил 2,3-диметил-2,3-диэтилантарной кислоты был идентифицирован по ИК-спектрам, а атомно-эмиссионный анализ подтвердил идентификацию по присутствию в молекуле атомов азота. Этоксикарбинолы из этой же пробы проанализированы с помощью КГХ/ИФС и КГХ/АЭД. В результате выявлено несоответствие данных элементного состава и ИК-спектров. Для окончательной идентификации были привлечены значения молекулярных масс соединений, полученные с помощью масс-спектрометрического анализа в режиме химической ионизации. Вещество, с помощью КГХ/МС расшифрованное как амид олеиновой кислоты, аминная группа которого была зафиксирована с помощью КГХ/ИФС, при сравнении со стандартом показало несоответствие характеристик удерживания. Использование КГХ/АЭД, подтвердившее присутствие атомов азота, позволило обнаружить два вещества – олеамид и эрукамид.

Результаты исследования воды поверхностных источников, содержащих пестициды, свидетельствуют о преимуществах КГХ/АЭД по сравнению с мультисистемой КГХ/ТИД/ЭЗД/МСД [115]. Достигнута хорошая сходимость между полученными результатами. Однако КГХ/АЭД позволяет не только определять полный элементный состав соединений, содержащих атомы серы, азота, кислорода и фосфора, но и получать информацию, которую удобно использовать для количественного анализа. Следует подчеркнуть, что анализ по нескольким элементам, содержащимся в одной молекуле вещества, позволяет существенно повысить точность расчета содержания компонента смеси.

В последние годы метод КГХ/АЭД находит самостоятельное или в сочетании с другими спектральными методами все более широкое применение в исследовании и анализе объектов окру-

жающей среды [116]. Разработана методика определения фенола и хлорфенолов в питьевой воде с использованием предварительного концентрирования проб на графитовых картриджах (Supelco, Bellafonte, PA, USA) и последующим атомно-эмиссионным детектированием. Высокая степень концентрирования (1500 : 1), обеспечиваемая картриджами, и селективность детектора к хлорсодержащим соединениям позволяют достичь необходимого уровня чувствительности (менее 0.5 нг/см<sup>3</sup>) при определении этих соединений без дериватизации образца перед твердофазной экстракцией [95]. Приводятся хроматограммы, полученные с помощью ПИД и АЭД фирмы "Hewlett-Packard" (по линии эмиссии углерода и хлора для АЭД), проб питьевой и поверхностной воды с добавлением и без добавления фенолов. При идентификации хлорсодержащих фенолов с помощью хлорспецифичной хроматограммы АЭД и их количественном определении по отклику на составной элемент (в данном случае – хлор) получены более точные результаты. Разработана методика КГХ/АЭД, позволяющая анализировать в воде 22 алкил- и хлорпроизводных фенола, определены их характеристики удерживания на разных фазах и минимально определяемые концентрации в воде [117]. В работах [118, 119] показана возможность использования системы КГХ/АЭД для оценки загрязненности воды органическими соединениями по суммарному содержанию углерода в компонентах, элюирующихся из хроматографической колонки. Поскольку эти соединения методами КГХ/АЭД/МС проидентифицированы и установлено, что они имеют техногенную природу, то суммарное содержание углерода в компонентах на хроматограммах загрязнений обозначено как техногенный углерод (ТОУ). Предлагаемые условия хроматографирования позволяют анализировать соединения с молекулярной массой до 500 ед. [120].

Система ГХ/АЭД использована для выявления источников попадания в воду реки, обеспечивающей город питьевой водой, соединений серы и влияния города на содержание их в воде [121]. Применение ГХ/АЭД оказалось более информативным, чем использование комплекса ионной хроматографии и эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для подобных целей [122], т.к. позволяет установить вид и характер распределения органических производных серы. Система ГХ/АЭД успешно использована в установлении состава, причин и источников образования броморганических соединений в питьевой воде [123, 124].



При атомно-эмиссионном детектировании получены информативные элементоспецифичные хроматограммы для гетероатомов (за исключением азота) при анализе пестицидов, присутствующих в поверхностной воде [96]. Показана надежность и быстрота идентификации сложных по составу пестицидов в отличие от альтернативного использования комплекса селективных детекторов (ЭЗД, ТИД, ПФД), так минимально-детектируемый уровень пестицидов в воде с использованием ГХ/АЭД на линиях эмиссии атомов углерода (496 нм) и хлора (479 нм) составляет  $-3,1-80 \text{ нг/см}^3$  в зависимости от природы соединения [125]. Разработана методика для анализа полихлорированных бифенилов (ПХБ) с использованием системы КГХ/АЭД [126]. Анализировались образцы морской воды и искусственные растворы ПХБ Agoclor 1232, 1254 и 1260. Анализ ПХБ с помощью системы КГХ/АЭД по сравнению с традиционно используемой в таких случаях системой КГХ/ЭЗД позволяет значительно упростить количественное определение и более точно оценить показатель суммарного количества ПХБ в пробе. При использовании ЭЗД возникает большая вероятность ошибки из-за присутствия соединений, элюирующихся совместно с ПХБ при работе с насыщенными образцами поверхностной воды.

Таким образом, комбинирование плазменного источника возбуждения с оптическим эмиссионным спектрометром (АЭД) позволяет получить преимущества перед другими детекторами. Основными из них являются следующие:

- гелиевая плазма сверхвысокой частоты раз-

ряда с высокой температурой способна диссоциировать на атомы любые молекулы, элюирующиеся из хроматографической колонки и переводить атомы в возбужденное состояние;

- оптический эмиссионный спектрометр (диодная матрица), измеряя интенсивность эмиссионных линий только на выбранной длине волны, соответствующей определенному атому, обеспечивает высокую селективность по отношению к выбранному элементу;

- диодная матрица дает возможность одновременной регистрации нескольких элементов с близкими длинами волн, не накладывая отклики друг на друга;

- благодаря высокой селективности пределы обнаружения для большинства элементов соответствуют низким уровням (пг/сек), а линейный динамический диапазон - четырем порядкам;

- для количественного определения нет необходимости в Государственных стандартных образцах (ГСО) каждого определяемого компонента, так как калибровка по элементам производится по одному или нескольким соединениям, схожим по свойствам и имеющим в своем составе требуемые элементы.

АЭД можно использовать как при проведении исследований, связанных с необходимостью анализа широкого круга органических соединений, так и в определении отдельных компонентов в пробе. При этом он может заменить целый ряд селективных детекторов, позволяет сократить число приборов, необходимых при анализе сложных смесей и таким образом унифицировать методику контроля многих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузубова Л.И., Кобрина В.Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование). Аналитический обзор. Серия «Экология». СО РАН, Ин-т органич. химии. Новосибирск: 1996. с.131.
2. СанПин 2.1.4.559 – 96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
3. Руководство по контролю качества питьевой воды. Рекомендации. Т.1. Женева.: ВОЗ, 1994. 256 с.
4. Susannah J. Water, water, everywhere // Eur. Chem. News. 1999. V.71, № 1875. P.31.
5. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник, Т.1 / М.А.Клисенко, К.Ф.Новикова и др. М.: Колос, 1992. 567 с.
6. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник, Т.2 / М.А.Клисенко, А.А.Калинина, К.Ф.Новикова и др. М.: Агропромиздат, 1992. 416 с.
7. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243–92. СПб.: Гидрометиздат, 1993. 264 с.
8. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно – питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.646 – 96. М.: Минздрав РФ, 1997. 112 с.
9. Методические указания по внедрению и применению Санитарных правил и норм СанПин 2.1.4.559 – 96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». МУ 2.1.4.682 – 97. М.: Минздрав РФ, 1998. 71 с.
10. Пестициды и регуляторы роста растений. Справ. Изд. / Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, С.Р.Белан.

М.:Химия, 1995. 576 с.

11. РД 52.18.595 – 96. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды. С.-Пб.: Гидрометиздат, 1999. 97 с.

12. Вода питьевая. Методы анализа. М.: Издательство стандартов, 1994. 226 с.

13. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1995. 618 с.

14. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «Экометрия» / Под. ред. Л.К.Исаева. СПб.:«Крисмас», 1998. 851 с.

15. Справочник по контролю ингредиентов водной среды. М.: Экология, 1992. 178 с.

16. Richardson S.D. Water Analysis // Anal. Chem. 1999. V.71, № 12. P.181R – 215R.

17. Clement R.E., Yang P.W. Environmental Analysis // Anal. Chem. 1999. V.71, №12. P.257R – 292R.

18. Сонияси Р., Сандра П. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. / Под ред. В.А.Исидорова. СПб.:Теза, 2000. 248 с.

19. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 317 с.

20. Eiceman G.A., Hill H.H., Gardea-Torresdey J. Gas Chromatography // Anal. Chem. 1998. V.70, №12. P.321 – 339.

21. Баффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии. М.: Мир, 1993. 79 с.

22. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе. М.: Мир, 1998. Т.1. С.373 – 378, 398 – 474.

23. Уден П.К. Количественный анализ хроматографическими методами. М.: Мир, 1990. С.84 – 129.

24. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: Теза, 1999. 623 с.

25. Стандарты ИСО:

- 8165-1: 1992. Качество воды. Определение содержания выделенных одноосновных фенолов. Часть 1. Метод газовой хроматографии после концентрирования экстрагированием.

- 11423 – 1: 1997. Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 1. Метод газохроматографического анализа газовой фазы после экстракции.

- 11423 – 2: 1997. Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 2. Метод газохроматографического анализа газовой фазы под разряжением.

26. Стандарты ASTM:

- Д 2580 – 89. Метод определения фенолов в воде

ГЖХ.

- Д 3695 – 88. Метод определения летучих спиртов в воде прямым впрыскиванием в газовый хроматограф.

- Д 3973 – 85. Метод определения легких низкомолекулярных галогенизированных углеводородов в воде.

- Д 3328 – 90. Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти.

27. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 603. Acrolein and Acrylonitrill.

- Method 604. Phenols.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

28. Стандарты ИСО:

- 6468:1996. Качество воды. Определение содержания некоторых хлорорганических инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Метод газовой хроматографии после экстракции в систему жидкость – жидкость.

- 10301:1997. Качество воды. Определение содержания легколетучих галогенизированных углеводородов.

- 81652:1992. Качество воды. Определение содержания выделенных одновалентных фенолов. Газохроматографический метод после дериватизации.

29. Стандарты ASTM:

- Д 3086 – 85. Метод определения хлорорганических пестицидов в воде.

- Д 3304 – 77. Вода, воздух, почва. Метод определения содержания полихлорированных бифенилов.

- Д 3534 – 85. Метод определения содержания полихлорированных бифенилов в воде.

- Д 5175 – 95. Метод определения галогенорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде микроэкстракцией и ГХ.

- Д 5316 – 92. Метод определения 1,2 – дибром – 3 – хлорпропана в воде микроэкстракцией и ГХ.

- Д 5317 – 93. Новый стандартный метод определения хлорированных органических кислот в воде газовой хроматографией с ДЭЗ.

30. EPA 500. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water:

- Method 504: Determination of 1,2 – Dibromoethane (EDB) and 1,2 – Dibromo – 3 – Chloropropane (DBCP) in water by Microextraction and Gas Chromatography.

- Method 505. Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated Biphenyl Products.

- Method 508. Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector.

- Method 508A. Screening for Polychlorinated Biphenyl by Perchlorination and Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 515.1. Determination of Chlorinated Acids in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 515.2. Determination of Chlorinated Acids in Water Using Liquid – Solid Extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 548. Determination of Endothall in Drinking Water by Aqueous Derivatization, Liquid – Solid Extraction, and Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 551. Determination of Chlorination Disinfection Byproducts and Chlorinated Solvents in Drinking Water Liquid – Liquid Extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 552. Determination of Haloacetic Acids in Drinking Water by Liquid – Liquid Extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detection.

- Method 552.1. Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Ion Exchange Liquid – Solid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection.

Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 1990.

31. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 606. Phthalate Esters.

- Method 608. Pesticides and PCBs.

- Method 612. Chlorinated Hydrocarbons.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

32. ГОСТР 51209 – 98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. М.: Госстандарт России, 1999.

33. ГОСТР 51392 – 99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией. М.: Госстандарт России, 2000.

34. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде / Я.И.Коренман, И.В.Груздев, Б.М.Кондратенко, В.Н.Фокин // Ж. анал. химии. 1999. Т.54, № 12. С.1280 – 1284.

35. Volatile and Semivolatile Organohalogen Trace Analysis in Surface Water by Direct Aqueous Injection GC/ECD / L. Wolska, C. Olszewska, M. Turcka, B. Zygmunt // Chemosphere. 1998. V.37, № 13. P.2645 – 2651.

36. Su Pi – Guey, Huang Shang – Da. Determination of Organophosphorus Pesticides in Water by Solid-Phase Microextraction//Talanta. 1999. V. 49, №2. P.393 – 402.

37. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды//Журн.аналит. химии. 1998. Т. 53, № 12. С.1238 – 1251.

38. Fast Screening of Water Samples for Phosphor-organic Pesticides Using Direct Analysis of Water by Gas Chromatography with NPD / A.I.Revelsky, I.N.Glazkov, T.M.Zil-bershtein, I.A. Revelsky, , O.G. Larionov // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., New Orleans. La., March 1 – 5, 1998: PITTCO'98: Book Abstr. New Orleans (La), 1998. С.1850.

39. Стандарт ASTM

- Д 5475 – 93. Метод определения азот- и фосфор-содержащих пестицидов в воде газовой хроматографией с азот – фосфорным детектором.

40. EPA 500. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water:

-Method 507. Determination of Nitrogen- and Phosphorus – Containing Pesticides in Water by Gas Chromatography with a Nitrogen – Phosphorus Detector.

Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 1990.

41. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 607. Nitrosamines.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

42. Стандарт ASTM

- Д 5475 – 93. Метод определения азот- и фосфор-органических пестицидов в воде газовым хроматографом с NPD.

43. EPA 500. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water:

- Method 503.1. Volatile Aromatic and Unsaturated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography.

Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 1990.

44. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 602. Purgeable Aromatics.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

45. Стандарты ИСО

- 11423 – 1. Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 1. Метод хроматографического анализа в газовой фазе после экстракции.

- 11423 – 2. Качество воды. Количественный анализ бензола и его производных. Часть 2. Метод хроматографического анализа в газовой фазе под раз-

ряжением.

46. EPA 500. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water:

- Method 506. Determination of Phthalate and Adipate Esters in Drinking water by Liquid – Liquid Extraction or Liquid – Solid Extraction and Gas Chromatography with Photoionization Detection.

Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 1990.

47. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 609. Nitroaromatics and Isophorone.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

48. Verga G.R., Sironi A., Pigozzo F. Simultaneous Determination of Organic Pollutants through Flexible and Modular Multidetector System // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga., March 16 – 21, 1997: PITTCO'97: Book Abstr. Atlanta (Ga), 1997. С. 882.

49. Гишон Ж. Количествен. газовая хроматография (для лаборат. анализов и промышл. контроля). М.: Мир, 1991. С.557 – 563.

50. Хизбуллин Ф.Ф., Эстрина Г.Я., Мавродиева Н.Н. Анализ хлорфенолов в водных объектах с использованием ГЖХ // Анализ объектов окр. среды. Тез. докл. 3 Всерос. конф. «Экоаналитика – 98» с междунар. участием. Краснодар, 20 – 25 сент. 1998: Краснодар, 1998. С.431.

51. Boswell C.E. Fast dual – megabore column GC/ECD analysis of chlorinated pesticides // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga., March 16 – 21, 1997: PITTCO'97: Book Abstr. Atlanta (Ga), 1997. С.959.

52. Получение многоэлементных спектров удерживания для качественного анализа сложных смесей / Ю.И.Арутюпов, Л.А. Онучак, С.Ю. Кудряшов, А.И. Кулашова // Всерос. Конф. «Хим. анализ веществ и матер.» Москва. 16 – 21 апр. 2000: Тез. докл. М.: 2000. С.301 – 302.

53. Miliadis G.E. Analysis of Pesticide Residues in Water Samples by Gas Capillary Chromatography // Bull. Environ. Contam. And Toxicol. 1998. V.61. №2. С.255 – 260.

54. Тарасов С.Н., Кручинин С.Н., Данько С.А. Последовательное детектирование в газохроматографическом анализе загрязнений окружающей среды // Гигиена и санитар. 1999. № 6. С.65 – 66.

55. Vulikh P.P., Yashin Y.S., Revelsky I.A. Development of the Identification Procedure for Screening of Light PAH Using PID–FID Response Ratios // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., New Orleans, La., March 1 – 5, 1998: PITTCO'98: Book Abstr. New Orleans (La), 1998. С. 2025.

56. Хроматографический метод определения моле-

кулярной массы / Ю.И. Арутюпов, Л.А. Онучак, С.Ю. Кудряшов, О.Г. Гузенко // Пат. 2145709. Россия. МПК<sup>7</sup> G00 № 30/00. Опубл. 20.02.00. Бюл. №5.

57. Trace Analysis for Organic Nitrocompounds by GC – Electron – Capture / Photoionization Detection Methods / I. Krull, M. Swartz, R. Hilliard, K. Xie, J. Driscoll // J. Chromatogr. 1983. V. 260. P. 347.

58. LeBlanc K., MacDonald S., Wheeler D. Fast Analysis of Pesticides Using Flash Temperature Programming Interfaced to an ECD and NPD in a Conventional Gas Chromatograph // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Orlando, Fla., March 7 – 12, 1999: PITTCO'99: Book Abstr. Orlando (Fla), 1999. С. 1504.

59. Tassel V., Amalfitano S.N. Determination of arenes and volatile haloorganic compounds in air at microgram per cubic meter levels by Gas Chromatography // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 2130.

60. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Идентификация хлорфенолов в водных средах методом капиллярной газовой хроматографии // Журнал прикладной химии. 1999. Т.72. Вып.10. С.1641 – 1645.

61. Автоматизация процесса идентификации компонентов сложных смесей при совместном использовании индексов удерживания и индивидуальных соотношений сигналов / Д.Ю.Полухин, И.А.Ревельский, Ю.С.Яшин и др. // Зав. лаборатория. Диагн. материалов. 1999. Т.65, № 3. С.3 – 8.

62. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 604. Phenols.

- Method 609. Nitroaromatics and Isophorone.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

63. Dressler M. Selective Gas Chromatographic Detectors. Amsterdam: Elsevier. 1986. 320 p.

64. Szelewski M., Quimby B. Identification of Pesticides in Complex Matrices Using Combined GC/AED and GC/MS Data and Retention Time Locking // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Orlando, Fla., March 7 – 12, 1999: PITTCO'99: Book Abstr. [Orlando (Fla)], 1998. С.2025.

65. Galdiga C.U., Greibrokk T. Ultra-Trace Determination of Fluorinated Aromatic Carboxylic Acids in Aqueous Reservoir Fluids Using Solid-Phase Extraction in Combination with Gas Chromatography–Mass Spectrometry // J. Chromatogr. A., 1998. V. 793, №2. С. 297 – 306.

66. Wang Jan, Lee Hian Kee. Determination of Chlorobenzenes in Water by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry // J. Chromatogr. A. 1998. V. 803, № 1 – 2. P.219 – 225.

67. Disinfection By-Products in Water Produced by Ozonation and Chlorination / J.Y.Hu, Z.S.Wang, W.J.Ng, S.L.Ong // Environ. Monit. And Assess. 1999. V. 59, №1. P.81 – 93.

## 68. Методы ASTM:

- Р 215 – 87. Метод определения полихлорированных бифенилов в воде газовой хроматографией / масс – спектрометрией.

- Р 218 – 87. Метод определения полунлетучих органических компонентов в воде газовой хроматографией / масс – спектрометрией.

- Р 241 – 94. Метод определения полунлетучих органических соединений в воде газовой хроматографией /масс – спектрометрией.

- Д 4128 – 94. Руководство по определению органических компонентов в воде сочетанием газовой хроматографией и электронной ударной масс – спектрометрией.

## 69. EPA 500. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water:

- Method 513. Determination of 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Drinking Water by Liquid – Liquid Extraction and Gas Chromatography with High – Resolution Mass Spectrometry.

- Method 524.1. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Packed Column Gas Chromatography / Mass Spectrometry.

- Method 524.2. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography / Mass Spectrometry.

- Method 525.1. Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid – Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography / Mass Spectrometry.

- Method 548.1. Determination of Endothall in Drinking Water by Ion Exchange Extraction, Acidic Methanol Methylation, Gas Chromatography / Mass Spectrometry.

Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 1990.

## 70. EPA 600. Test Methods for the Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater:

- Method 624. Purgeables.

- Method 625. Base / Neutrals, Acids and Pesticides.

- Method 613. 2, 3, 7, 8 – Tetrachlorodibenzo – p – dioxin.

U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1982.

71. Determination of PCBs in Municipal Wastewater by MicroWaves Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry / G. Dupont, C. Delteil, V. Camel, A. Bermond // Analyst. 1999. V. 124, № 4. P. 453 – 458.

72. Баффингтон Р. Применение атомно – эмиссионной спектроскопии в высокочастотном разряде для газовой хроматографии. М.: Мир. 1995. 78 с.

73. Huang W., Chen J. Guangpuxue yu guangpu fenxi // Spectrosc. and Spectral Anal. 1999. V. 19. № 3. P. 339 – 340.

74. Sensitive and selective universal element detection

for routine or research analysis // Hewlett – Packard Company, (23) 5964 – 2393 E. 1995.

75. Johnson D., Quimby B., Sullivan J. An atomic emission detector for gas chromatography // American Laboratory. October. 1995.

76. Quimby B.D., Sullivan J.J. Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography – atomic emission detection // Anal. Chem. 1990. V.62, №10. P.1027 – 1034.

77. Wylie P.L., Quimby B.D. Application of gas chromatography with an atomic-emission detector // J.High Res. Chromatogr. 1989. V.12. P.813 – 818.

78. Aguerre S., Mounicon S., Lespes G. Speciation of organotin compounds in the environment by multicapillary gas chromatography coupled with microwave induced plasma atomic emission spectrometry // ICP Inf. Newslett. 1999. №12. C.1040.

79. Organomercury speciation in marine materials by GC – AED / M.K. Behlke, M.M. Schantz, S.A. Wise, P.C. Uden // New Orleans, LA: 1995. Pittsburgh Conference. Session No. 1247. March 1995.

80. Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry / R.Lobinski, M.R.Dirx, M.Ceulemans, C. Adams//Anal. Chem. 1992. V.64, №2. P.59 – 165.

81. Wylie P.L., Oguchi R. Pesticide analysis by gas chromatography with a novel atomic emission detector//J. of Chromatogr. 1990. V.517. P.131 – 142.

82. Quimby B.D., Dryden P.C., Sullivan J.J. Selective Detection of Carbon – 13 – Labeled Compounds by Gas Chromatography/Emission Spectroscopy // Anal. Chem. 1990. V. 62, № 22. P. 2509 – 2512.

83. Quimby B.D., Dryden P.C., Sullivan J.J. Selective detection of volatile nickel, vanadium, and iron porphyrins in crude oils by Gas Chromatography – atomic Emission Spectroscopy // HRC. 1991. V.14. P.110 – 116.

84. Webster C., Clarkson P., Cooke M. Atomic Emission Detection – Sometimes a Very Useful Technique // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, № 3. P.196.

85. Lavoie L.M., Uden P.C. The Determination of Organic Chloramines in Drinking Water by Gas Chromatography Coupled with Atomic Emission Detection//ICP Inf. Newslett. 1998. V.24, №7. P.573.

86. Rosenberg E., Grasserbauer M. Using Solid-Phase Micro Extraction to Integrate and Simplify of Organic Micropollutants in Water Samples by Gas Chromatography with Atomic Emission Detection (GC-AED) // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23, №1. P.29.

87. Stevens N., Borgerding M. Optimization of <sup>15</sup>N Detection with an Atomic Emission Detector // Anal.Chem. 1999. V.71, №5. P.1083 – 1086.

88. Пильдус И.Э., Вехтер Е.П. Газовая хроматография с атомно-эмиссионным детектированием при

идентификации и количественном определении органических загрязнений объектов окружающей среды. // Хроматогр. журнал. 1995. №4. С.63 – 70.

89. Lee S.M., Wylie P.L. Comparison of the Atomic Emission Detector to Other Element – Selective Detectors for the Gas Chromatographic Analysis Pesticide Residues // J. Agric.Food Chem. 1991. V.39, №12. P.2192 – 2199.

90. Slaets S., Laturus F., Adams F.C. Purge-and-Traps gas chromatography coupled to electron capture and microwave induced atomic emission detectors for the determination of volatile halocarbons // ICP Inf. Newslett. 1998.V.23, №11. P.835 – 836.

91. Slaets S., Laturus F., Adams F.C. Microwave induced plasma atomic emission spectrometry: a Suitable detection System for the Determination of volatile halocarbons // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. V. 364, № 1–2. P.133 – 140.

92. Slaets S., Laturus F., Adams F.C. Microwave induced plasma atomic emission spectrometry: An advanced method compared to the electron capture detection for the determination of volatile halocarbons by purge-and-trap capillary gas chromatography? // ICP Inf. Newslett. 1997. V.22, №12. P.908.

93. Sullivan J.J. Elemental Detection in the Atomic Emission Detector // HP Appl. Note 228–108. 1989. №12.

94. Gurka F.D., Pyle S., Titus R. Environmental Applications of Gas Chromatography – Atomic Emission Detection // Anal. Chem. 1997. V.69, №13. P.2411 – 2417.

95. Determination of Chlorophenols in Drinking Water Samples at the Subnanogram per millilitre Level by Gas Chromatography with Atomic–Emission Detection/M.I.Turnes, I.Rodriguez, M.C.Mejuto, R. Cela // J. of Chromatogr. (A). 1994. V.683. P.21 – 29.

96. Miller J.W., Markell C., Wylie P.L. Analysis of Pesticides at the Parts-per-Billion Level in Surface Water Using Gas Chromatography with Atomic Emission Detector // HP Appl. Note 228 – 127. 1991. № 2.

97. Schafer W. Absolute Gas Chromatographic Measurements with an Atomic Emission Spectrometer as Detector: A New Tool for Quantitative Analysis // J. High Res. Chromatogr. 1993. V.16. P.674 – 676.

98. Sullivan J.J., Quimby B.D. Detection of C, H, N, O in Capillary Gas Chromatography by Atomic Emission // J. High Res. Chromatogr. 1989. V. 12. P. 282.

99. Пономарев А.С., Штыков С.Н. Определение пестицидов и других физиологически активных соединений методом капиллярной газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектором в отсутствие образцов сравнения определяемых веществ // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, № 1. С.54 – 58.

100. Пономарев А.С., Штыков С.Н. Некоторые аспекты определения эмпирических формул веществ с использованием газовой хроматографии в сочетании с атомно-эмиссионной спектроскопией. Всерос.

Конф. Мол. Ученых "Соврем. пробл. теор. и эксперим. химии". Саратов, 25 – 26 июня, 1997 // Тез.докл. Саратов.: 1997. С.197 – 198.

101. Song H., An K., Ri T. Semiquantitative analysis by Atomic Emission Spectroscopy with Using Single Standard Sample // Punsok=Analysis. 1995. №4. С.15 – 18.

102. Пономарев А.С., Штыков С.Н. Оценка возможности количественного определения углеводов с применением единого внешнего стандарта методом ГХ / АЭД // Пробл. анал. химии: Мустафин. Чтения, Саратов 1998. Саратов: 1999. С.107 – 108.

103. Пономарев А.С., Штыков С.Н. К выбору внутреннего стандарта для количественного определения углеводов методом КГХ / АЭД. Всерос. Симп. По химии поверхности, адсорбции и хроматограф. К 90-летию со дня рожд. А.В. Киселева. Москва, 12 – 16 апр. 1999: SCAC'99: Прогр. // Тез. докл. М.: 1999. С.228.

104. Huang Yie-ru, Ou Qing-yu, Yu Wei-le. Study of Gas Chromatography – Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part 1. Effect of the Structure of a Compound on the Determination of Its Empirical Formula // J.Anal. At. Spectrom. 1990. V.5. P.115 – 120.

105. Uden P.C., Slatkavitz K.J., Barnes R.M. Empirical and Molecular Determination by Gas Chromatography / Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1986. V.180. P.401 – 416.

106. Janak K., Ostman C., Carisson H. Instrument-Induced Effects in the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds by Capillary Gas Chromatography with Atomic Emission Detection // J. High Res. Chromatogr. 1993. V.17. P.135 – 140

107. Augusto F., Valente A. Compound retention dependence of the response in gas chromatofraphy-atomic emission detection system // J. Chromatography A. 1998. V.819, №1 – 2. P.85 – 91.

108. Janak K., Colmsjo A., Ostman C. Quantitative Analysis Using Gas Chromatography with Atomic Emission Detection // J.Chromatogr. Sci. 1995. V.33. P.611 – 620.

109. Kovacic N., Ramus T.L. Application of a Microwave-induced Plasma Atomic Emission Detector for Quantification of Halogenated Compounds by Gas Chromatography // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V.7. P.999 – 1005.

110. Wylie P.L., Sullivan J.J. Quimby B.D. An Investigation of Gas Chromatography with Atomic Emission Detection for the Determination of Empirical Formulas // J. High Res. Chromatogr. 1990. V.13. P.499 – 506.

111. Jelink F.C., Venema A. Investigation into the Use of Capillary Gas Chromatography by Atomic Emission Detector. The Influence of the Molecular Structure on the Element Response // J. High Res. Chromatogr. 1990. V.13. P.447 – 450.

112. Gelencser A., Szepvolgyi J., Hlavay J. Characterization of an Element-Specific Detector for Combined Gas Chromatography – Atomic Emission Detection // J. of

Chromatogr. A. 1993. №654. P.269 – 277.

113. Kosman J.J. Improving sample throughput by combined GC–MS–AED analysis// Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga., March 16 – 21, 1997: PITTCON'97: Book Abstr. Atlanta (Ga). 1997. P. 525.

114. Wulie P.L., Quimby B.D. Matching GC–AED and GC–MS retention times using method translation techniques // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23, №2. P. 135.

115. Scott B.F., Struger J., Tse H. Examination of Surface Water Samples Using Gas Chromatography–Atomic Emission Detection // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1995. V.61. P.129 – 142.

116. The Potential of Gas Chromatography with Microwave–Induced Plasma Atomic Emission Detection (GC–MIP–AED) as a Complementary Analytical Technique in Environmental Screening Analysis of Aqueous Samples / H.Frischenschlager, G.Mittermayr, M.Peck, E.Rosenberg, M.Grasserbauer // Fresenius' J.Anal.Chem. 1997. V.359, №3. P.213 – 221.

117. Определение фенолов в воде/А.И.Васильева, Е.Н.Киреева, М.Ю.Вождаева, Л.Н.Гагарина, Л.И.Кантор //Тез.докл. Всерос. конф. «Химич. анализ веществ и материалов». Москва, 16 – 21 апр. 2000. С.325 – 326.

118. Оценка загрязненности воды техногенными примесями методом газовой хроматографии с атомно–эмиссионным детектором / Л.И.Кантор, М.Ю.Вождаева, Е.Ю.Никифорова, Л.Г.Цыпышева, Л.Н.Мартыненко // Тез.докл. V Междун. Конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 99». Нижнекамск. 1999. Т.1. С.232 – 233.

119. Исследование содержания органического углерода в реке в водозаборных скважинах промышленного района г.Уфы / М.Ю.Вождаева, Л.Г.Цыпышева, Л.И.Кантор, Е.Ю.Никифорова // Сборник «Актуальные проблемы применения нефтепродуктов, средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами». ГУП «ВИМИ». Москва. 1999. С.77 – 84.

120. Использование хроматографии с атомно–эмиссионным детектором для оценки загрязненности воды техногенными примесями по содержанию общего органического углерода/ М.Ю.Вождаева, Л.Г.Цыпышева, Л.И.Кантор, Е.Ю.Никифорова, Л.Н.Мартыненко // Химия и технология воды. 2000. Т.22, №6. С.626 – 632.

121. Содержание сернистых соединений в воде р.Уфы / М.Ю.Вождаева, Ю.В.Гребнева, Л.Г.Цыпышева, Л.Н.Мартыненко, Л.И.Кантор // Четв. Междун. конгресс «Вода: Экология и технология». ЭКВАТЭК – 2000. М.: 2000, 30 мая – 2 июня. С. 49 – 51.

122. Determination of organic and inorganic sulphur forms in plant extracts / A. Kovacs, J. Prokisch, Z. Gyori, J. Loch // ICP Inf. Newslett. 1999. V. 24, № 10. С. 853.

123. Источники образования броморганических соединений в питьевой воде / А.И. Васильева, Е.Н. Киреева, М.Ю. Вождаева, Л.Н. Гагарина, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор // Четв. Междун. конгресс «Вода: Экология и технология». ЭКВАТЭК – 2000. М.: 2000, 30 мая – 2 июня. С.311 – 312.

124. Источники образования броморганических соединений в питьевой воде. Сообщение 2. / А.И.Васильева, М.Ю.Вождаева, Л.Н.Гагарина, Л.Г.Цыпышева, Л.Н.Мартыненко, Л.И.Кантор // IV Всероссийская конф. «Экоаналитика – 2000» с междунар. участием. Тез. докл. Краснодар: 2000, 17 – 23 сент. С.282 – 284.

125. Determination of Organochlorine Pesticide Residues by Capillary Gas Chromatography Coupled with Atomic Emission Detection. / J.C.Cobas, M.J.Vazquez, A.M.Carro, R.A.Lorenzo, R.Cela // University o Santiago de Compostela. Avda. De las Ciencias s/n, 15706 Santiago de Compostela. Spain. P.1 – 8.

126. Capillary Gas Chromatography Combined with Atomic Emission Detection for the Analysis of Polychlorinated Biphenyls / S.Pedersen–Bjergaard, S.I.Semb, E.M.Brevik, T.Greibrokk //J.of Chromatogr. A. 1996, V.723. P.337 – 347.

\* \* \* \* \*